

0-780315

На правах рукописи



САЛАХОВ ИЛЬДАР ИЛЬГИЗОВИЧ

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
ЦИС-1,4-ПОЛИБУТАДИЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОЙ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛАТА НЕОДИМА**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

**05.13.18 – Математическое моделирование, численные методы и
комплексы программ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань - 2009

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет». (ГОУ ВПО КГТУ) и Научно-технологическом центре ОАО "Нижнекамскнефтехим"

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Дьяконов Герман Сергеевич

кандидат химических наук,
Ахметов Ильдар Гумерович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Арутюнов Игорь Ашотович

доктор технических наук, профессор
Ибяттов Равиль Ибрагимович

Ведущая организация: ФГУП Научно-исследовательский институт
синтетического каучука имени академика
С.В. Лебедева (НИИСК), г. Санкт-Петербург

Защита состоится 23 декабря 2009 г. в 8³⁰ часов
на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 в Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д.68, зал заседаний Ученого совета, А-330.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного технологического университета

Автореферат разослан 23 ноября 2009 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000621725

Ученый секретарь
диссертационного совета

Черезова

Е.Н. Черезова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время одной из важных задач при производстве цис-1,4-полибутадиенов в присутствии катализаторов Циглера-Натта на основе карбоксилатов неодима является получение полимера с улучшенным комплексом свойств. Это обусловлено тем, что производители высокотехнологичных шин предъявляют к качеству каучука жесткие требования, которые определяются условиями его эксплуатации. Наибольший интерес вызывают цис-1,4-полибутадиены, обладающие узким молекулярно-массовым распределением - не более 3,0 и невысокой хладотекучестью - не более 25 мм/ч. При этом известно, что уменьшение коэффициента полидисперсности каучука приводит к улучшению прочностных и гистерезисных свойств резин на его основе, таким образом, положительно влияя на эксплуатационные характеристики. Несмотря на то, что неодимсодержащие катализаторы позволяют регулировать молекулярно-массовые параметры полидиенов в широком диапазоне, на сегодняшний день задача синтеза стереорегулярных полибутадиенов с заранее заданными молекулярными характеристиками так до конца и не решена.

Вместе с тем всё большее внимание уделяется модификации катализаторов на основе неодима. Этот интерес вполне закономерен, потому что модификация в ряде случаев позволяет решить одновременно несколько задач, и прежде всего - создание эффективных катализаторов, обладающих низкой себестоимостью и безопасностью, сохраняя при этом присущие катализаторам Циглера-Натта достоинства: высокую активность, стереоспецифичность. Поэтому модификация катализаторов является одним из ключевых исследовательских направлений улучшения технологии производства синтетических каучуков.

Как следствие актуальными проблемами, стоящими перед технологией получения цис-1,4-полибутадиена, являются модификация неодимсодержащего катализатора и разработка процесса позволяющего синтезировать полимер с заданными свойствами. Поэтому работа, направленная на выяснение закономерностей полимеризации, влияния их на молекулярные характеристики и, соответственно, на качество каучука, с привлечением физико-химических методов исследования и математического моделирования, является востребованной как с практической, так и научной точек зрения. В последнем случае интерес обусловлен тем, что механизм полимеризации диенов под влиянием катализаторов на основе неодима установлен не полностью, а это придает работе особую значимость.

Цель работы. Совершенствование технологии получения цис-1,4-полибутадиена в присутствии модифицированной каталитической системы на основе карбоксилата неодима с целью синтеза полимера с улучшенным комплексом свойств. Для достижения этой цели были определены следующие задачи:

1. Исследование основных закономерностей процесса полимеризации бутадиена в присутствии каталитической системы неодеканоат неодима – диизобутилалюминийгидрид – гексахлор-*n*-ксилол.
2. Математическое моделирование и установление механизма полимеризации бутадиена под влиянием изучаемого катализатора.
3. Разработка процесса получения цис-1,4-полибутадиена с улучшенным комплексом свойств.

Научная новизна. Впервые исследован процесс полимеризации бутадиена в присутствии каталитической системы неодаканоат неодима – диизобутилалюминийгидрид – гексахлор-*n*-ксилол. Установлены кинетические закономерности процесса и особенности формирования молекулярно-массовых характеристик цис-1,4-полибутадиена в зависимости от условий синтеза и содержания компонентов изучаемой каталитической системы.

Предложен механизм процесса полимеризации бутадиена под влиянием изучаемого катализатора и разработана математическая модель с учетом полицентровости каталитической системы и реакции передачи цепи на полимер в реакторе периодического действия.

Практическая ценность. Разработан процесс получения цис-1,4-полибутадиена с улучшенным комплексом свойств в присутствии модифицированной каталитической системы на основе неодима. Проведены промышленные испытания по производству на ОАО "Нижнекамскнефтехим" опытных партий СКД с коэффициентом полидисперсности на 15÷20 % ниже, чем у серийного СКД неодимового.

Апробация работы. Результаты работы обсуждались на следующих научных конференциях: на VI международной научной конференции "Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела", г. Уфа, 2005 г.; на XIV международной научно-практической конференции "Нефтегазопереработка и нефтехимия", г.Уфа 2006 г.; на IV Всероссийской Каргинской конференции "Наука о полимерах 21-му веку", г. Москва 2007 г., на XIII международной научно-практической конференции "Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии", г. Москва 2007 г., на XIV международной научно-практической конференции "Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии", г. Москва, 2008 г.

Публикации работы. По теме диссертации опубликовано 6 статей (из них 5 в журналах, рекомендованных ВАК) и 5 тезисов докладов, получен патент РФ.

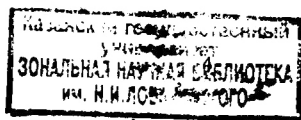
Объем и структура работы. Общий объем диссертации составляет 167 стр. машинописного текста, включающих 20 таблиц и 57 рисунков. Список литературы содержит 260 наименований. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка литературы и приложения.

Автор выражает глубокую признательность и благодарность профессору д.т.н. Зиятдинову А.Ш., профессору д.т.н. Аминовой Г.А. за помощь и поддержку при выполнении работы, доценту к.т.н. Мануйко Г.В. за участие в руководстве при разработке математической модели, д.х.н. Козлову В.Г. за участие в обсуждении результатов работы и ценные советы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность темы диссертации, формулируются цели исследований и дается краткий обзор содержания глав диссертаций.

Глава 1 представляет собой обзор работ отечественных и зарубежных авторов по теме диссертации. На основе анализа литературного материала



сформулированы основные задачи исследований, определены научные и практические аспекты диссертационной работы.

В **главе 2** представлены характеристики исходных продуктов и материалов, описание и схема лабораторной установки полимеризации (рис.1), методика синтеза модифицированного каталитического комплекса на основе неодима, методы анализа и исследования исходных и конечных продуктов.

Процесс полимеризации бутадиена-1,3 в среде *n*-гексана под действием катализатора неосдеканоат неодима (Н.Н.) - диизобутиلالюминийгидрид (ДИБАГ) - гексахлор-*n*-ксилол (ГХПК) проводился в полимеризационном реакторе периодического действия. Реактор представляет собой цилиндрическую камеру, снабженную перемешивающим устройством, рубашкой для поддержания заданной температуры и приспособлениями для отбора проб полимера. В емкость поз.1 вводилось расчетное количество растворителя - *n*-гексан. Перед подачей мономера в емкость поз.1 растворитель захлаживали путем подачи в рубашку рассола с температурой минус 15 °С. После охлаждения *n*-гексана до температуры минус 5 °С, из баллона поз.2 через осушитель с оксидом алюминия поз.3, вводили расчетное количество бутадиена-1,3. Далее полученный раствор бутадиена в *n*-гексане через осушитель поз.4 передавливали в емкость поз.5. Затем в емкости поз.5 создавали избыточное давление 0,1 МПа и подавали рассол в рубашку для предотвращения испарения бутадиена.

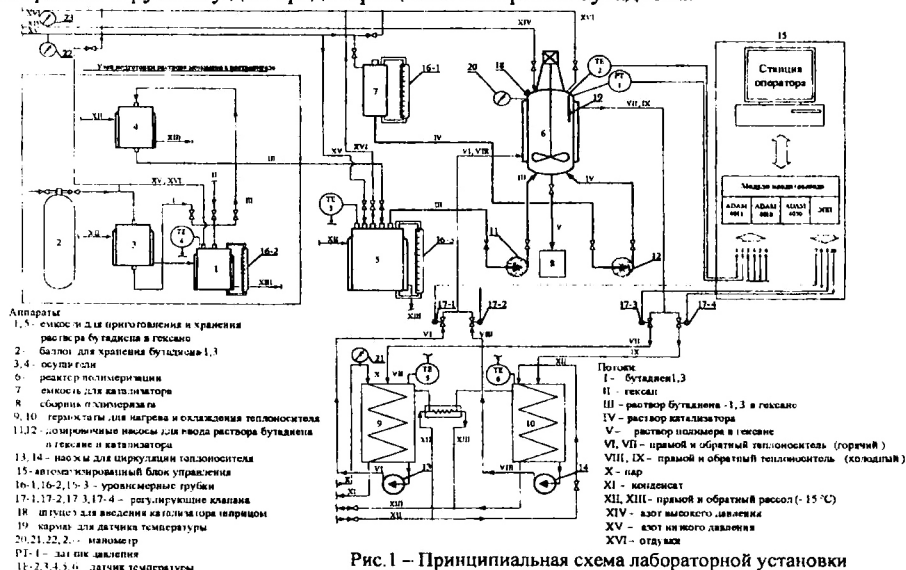


Рис.1 – Принципиальная схема лабораторной установки полимеризации периодического действия

Процесс полимеризации бутадиена-1,3 проводили в изотермическом режиме под избыточным давлением 0,5 МПа. Раствор бутадиена в *n*-гексане из емкости поз.5 в количестве 0,8 дм³ насосом поз.11 вводили в реактор поз.6. Затем полимеризацию инициировали заранее приготовленным катализатором, который вводили в реактор поз.6 шприцем из ампулы или насосом поз.12 из

емкости поз.7. Для поддержания заданной температуры в рубашку реактора поз.6 подавался теплоноситель из термостатов поз.9,10.

Глава 3. В основу получения стереорегулярного цис-1,4-полибутадиена была положена разработанная ранее ФГУП НИИСК (г.Санкт-Петербург) и внедренная на ОАО "Нижнекамскнефтехим" технология производства СКД "неодимового" (СКДН) в присутствии тройной каталитической системы на основе карбоксилата неодима, алкилалюминийгидрида и алкилалюминийхлорида.

Использование алкилалюминийхлоридов при синтезе каталитического комплекса имеет ряд существенных недостатков: эти вещества пирофорны, имеют высокую стоимость, неустойчивы к влаге и кислороду. Этих недостатков лишено хлорорганическое соединение – гексахлор-*n*-ксилол, являющееся дешевым, малотоксичным и не горючим продуктом. При этом катализатор на основе ГХПК обладает высокой реакционной способностью, сопоставимой с катализаторами, полученными в присутствии алкилалюминийхлоридов. Однако промышленное внедрение каталитической системы Н.Н.-ДИБАГ-ГХПК сдерживается из-за отсутствия научных и практических сведений о влиянии гексахлор-*n*-ксилола как на характеристики катализатора и процесс полимеризации бутадиена в его присутствии, так и на свойства образующегося полимера.

Поэтому первый этап работы был посвящен исследованию основных закономерностей процесса полимеризации бутадиена в присутствии изучаемой модифицированной каталитической системы. Была исследована кинетика реакции и влияние различных условий (природа и концентрация галоидирующего агента, содержание алюминийорганического компонента в каталитической системе, концентрация мономера и катализатора, температура процесса) на протекание процесса полимеризации и характеристики полученного цис-1,4-полибутадиена.

Изучение влияния концентрации галоидирующего компонента (ГХПК) в катализаторе, проводилось в пределах мольных соотношений $Cl:Nd = 1,5 \div 4,0$. Ход зависимостей конверсий мономера (x) от продолжительности процесса (τ_n) при варьировании концентрации ГХПК значительных изменений не претерпевает (рис.2), т.е. для всех соотношений характерно интенсивное увеличение x в первые минуты τ_n , далее процесс замедляется. Расчет кинетических параметров показал, что скорость процесса (W_p) имеет максимальные значения при соотношениях $Cl:Nd = 2,4 \div 3,0$, в то время как эффективная константа скорости роста (k_p) закономерно увеличивается с повышением ГХПК в системе (таблица 1). Доля активных центров (γ_a) при высоких $Cl:Nd$ снижается.

Исследование молекулярных характеристик ПБ позволило установить, что с увеличением ГХПК наблюдается возрастание средних молекулярных масс (ММ). Наиболее интенсивный рост отмечен на начальном этапе полимеризации, далее с ростом x средние ММ монотонно увеличиваются вплоть до глубоких конверсий (рис.3). В то же время наиболее широкое ММР цис-1,4 - полибутадиена характерно на начальных участках полимеризации, а увеличение степени превращения мономера вызывает существенное сужение ММР. Но увеличение мольного соотношения $Cl:Nd$ в исследованном диапазоне приводит к увеличению средних ММ полимера и одновременному расширению его ММР (рис.3).

Таблица 1 – Кинетические параметры полимеризации бутадиена при разном мольном соотношении Cl:Nd в катализаторе Н.Н.-ДИБАГ-ГХПК. Условия полимеризации: $T_{\text{пм}} = 60^\circ\text{C}$; ДИБАГ:Nd = 20 (мол.); концентрация мономера $C_m = 1,4$ моль/л; концентрация катализатора $C_{\text{кат}} = 1,4 \times 10^{-4}$ моль/л; *n*-гексан

Мольное соотношение Cl:Nd	Скорость полимеризации W_p , моль/л×мин	Константа скорости роста k_p , л/моль×мин	Доля активных центров $\gamma_{\text{ак}}, \%$
1,5	0,13	2100	32
2,0	0,18	2900	32
2,4	0,25	3500	36
3,0	0,25	4800	27
4,0	0,16	4800	17

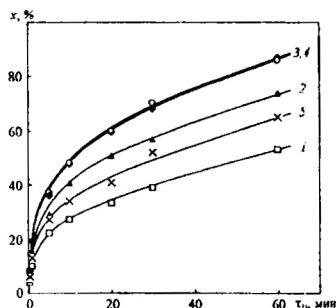


Рис.2 - Зависимость x от $\tau_{\text{п}}$ при мольном соотношении Cl:Nd в катализаторе 1,5(1), 2,0(2), 2,4(3), 3,0(4) и 4,0(5) (условия см. табл.1)

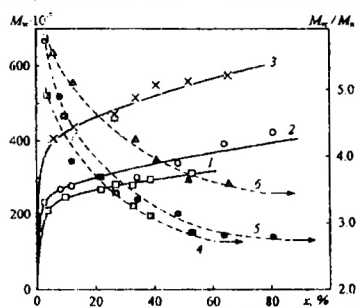


Рис.3- Зависимость M_w (1,2,3) и M_w/M_n (4,5,6) от x при мольном соотношении Cl:Nd в катализаторе 1,5 (1,4), 2,4 (2,5) и 4,0 (3,6); (условия см.табл.1)

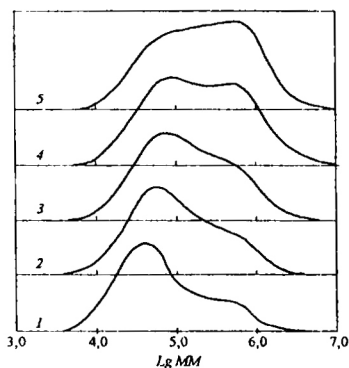


Рис.4 - Вид кривых ММР образцов полибутадиена, полученных на начальных этапах полимеризации (конверсия 4-8 %) при мольном соотношении Cl:Nd 1,5 (1), 2,0 (2), 2,4 (3), 3,0 (4) и 4,0 (5); (условия см. табл.1)

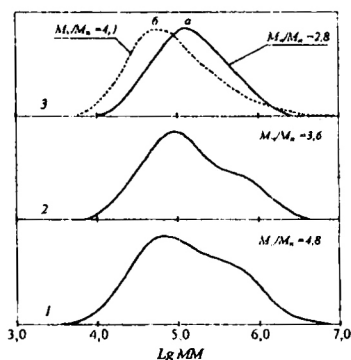


Рис.5 – Динамика изменения вида кривых ММР полибутадиена в зависимости от конверсии мономера 4 % (1), 37 % (2) и 82-84 % (3): а) Al:Nd = 20; б) Al:Nd = 28; Условия см. табл.2

Для понимания закономерностей формирования молекулярно-массового распределения цис-1,4-полибутадиена рассмотрены кривые ММР на начальном этапе полимеризации (рис.4). Из рисунка 4 видно, что кривые ММР имеют два четко выраженных максимума в высокомолекулярной (ВМ) и низкомолекулярной (НМ) областях независимо от мольного соотношения Cl:Nd. Но соотношение Cl:Nd в значительной степени определяет соотношение НМ и ВМ составляющих в кривой ММР. С увеличением содержания хлора в системе наблюдается закономерное возрастание доли ВМ пика с одновременным снижением НМ. При увеличении x (рис.5), независимо от мольного соотношения Cl:Nd с ростом τ_n происходит увеличение доли НМ пика с одновременным смещением его в область высоких ММ, доля ВМ пика при этом уменьшается.

На основании экспериментальных и литературных данных было высказано предположение, что бимодальный вид кривых ММР цис-1,4-полибутадиена и динамика изменения соотношений доли ВМ и НМ фракций связаны с участием в процессе полимеризации, как минимум, двух типов активных центров (АЦ), различающихся кинетическими характеристиками. Принято считать, что основной вклад в образование макромолекул полибутадиена вносят комплексы $NdCl_3-AlR_3$ и $RNdCl_2-AlR_3$, которые соответствуют активным центрам АЦ-I и АЦ-II, формирующим фракции с молекулярной массой ММ $\sim 10^6$ и ММ $\sim 10^4-10^5$ соответственно.

Данные ММР и кинетические параметры процесса при различных соотношениях Cl:Nd позволили предположить, что константа роста $k_p^{АЦ-I}$ с меньшей вероятностью обрыва цепи имеет более высокое значение, чем $k_p^{АЦ-II}$, ответственного за образование низкомолекулярного пика. Видимо, имея большую реакционную способность, активный центр АЦ-I является менее стабильным в ходе полимеризации. Поведение АЦ-II иное: эти активные центры принимают участие в формировании макромолекул на протяжении всего процесса.

Использование метода гель-проникающей хроматографии с применением рефрактометрического и вискозиметрического детекторов позволило определить фактор разветвленности (g) для образцов бутадиенового каучука. Обнаружено, что появление разветвленности характерно при малых значениях конверсий мономера (рис.6), с ростом степени превращения бутадиена доля разветвленных макромолекул в каучуке уменьшается, а полимеры, полученные при глубоких x , практически не содержат разветвлений в полимере. Но чем больше мольное соотношение Cl:Nd, тем выше доля разветвленных макромолекул в каучуке. Показано, что разветвленность характерна для образцов, включающих достаточно высокое количество высокомолекулярных фракций, сформированных на активном центре АЦ-I (рис.6). Исходя из полученных данных сделан вывод, что для АЦ-I характерна реакция передачи цепи на полимер.

Установлено, что увеличение концентрации ГХПК в катализаторе приводит к росту его стереоспецифичности. Так, содержание цис-1,4-звеньев в полибутадиене возрастает с 96,0 до 98,1 %, доля транс-1,4-звеньев соответственно снижается. Содержание 1,2-звеньев не изменяется и находится на уровне 0,6-1,0 %. Следовательно, АЦ-I и АЦ-II различаются не только по кинетическим параметрам, но и обладают разной стереоспецифичностью. Что касается структуры макромолекул образцов цис-1,4-полибутадиена, полученных на раз-

ных этапах полимеризации, то данные ЯМР спектроскопии показывают, что содержание 1,2-звеньев практически не зависит от конверсии мономера, оставаясь на уровне $0,5 \div 0,8$ %. При этом содержание цис-1,4-звеньев неуклонно падает с 98,7 до 96,8 %, а доля транс-1,4-звеньев возрастает до уровня 2,6 %.

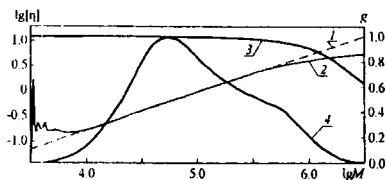


Рис. 6 - Логарифмические зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ (1,2) и g -фактора (3) от MM ; (4) — кривая ММР ПБ, полученная при $Cl:Nd = 2,0$ и конверсии мономера 5 %. 1 — расчет, 2 — эксперимент. Усл.см.табл.1

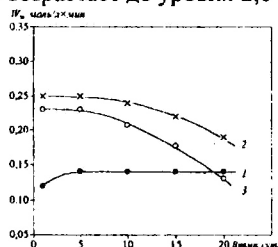


Рис. 7 - Влияние времени выдерживания катализатора при 20 °С на скорость процесса. Мольное соотношение $Al:Nd = 10(1)$, 20(2) и 40 (3). Условия см. табл. 2

Исследование природы галоидирующего компонента, позволило установить, что использование этилалюминийсесквихлорида (ЭАСХ) приводит к сдвигу оптимального по скорости мольного соотношения $Cl:Nd$ в сторону меньших значений ($2,0 \div 2,4$), чем при применении ГХПК ($2,4 \div 3,0$). Показано, что в случае использования ГХПК при прочих равных условиях уровень M_n ПБ при глубоких конверсиях мономера несколько выше, а M_w/M_n ПБ имеет более низкое значение, чем для системы, включающей ЭАСХ. Для выяснения полученных различий рассмотрены кинетические параметры процесса полимеризации с участием каталитических систем на основе ГХПК и ЭАСХ. Расчет из этих данных вероятности передачи цепи на мономер и АОК показал, что в случае использования ЭАСХ, бутадиеи и ДИБАГ являются более активными агентами передачи, чем в случае системы с ГХПК.

При полимеризации бутадиеи в присутствии каталитической системы Н.Н.-ДИБАГ-ГХПК скорость процесса существенно зависит от содержания алюминийорганического компонента (АОК) (таблица 2). Из приведенных в таблице 2 данных видно, что W_p значительно возрастает при увеличении мольного соотношения $Al:Nd$ до 20, после чего наблюдается понижение скорости. В пределах соотношений $Al:Nd = 10-28$ константа скорости роста не изменяется, и только при $Al:Nd = 40$ наблюдается тенденция к ее снижению. Доля активно-го неодима с увеличением содержания ДИБАГ возрастает.

Установлено, что увеличение мольного соотношения $Al:Nd$ в катализаторе приводит к снижению уровня MM , M_w/M_n при этом возрастает. С увеличением x , независимо от концентрации ДИБАГ, наблюдается явная тенденция к сужению ММР, но чем выше концентрация ДИБАГ в катализаторе, тем меньше изменений претерпевает M_w/M_n с ростом конверсии. Вид кривых ММР в пределах соотношений $Al:Nd = 10-40$ имеет явно выраженный бимодальный характер, особенно на начальных этапах полимеризации. Изменение вида кривых ММР с ростом конверсии при разном мольном соотношении $Al:Nd = 10-40$ имеет схо-

жий характер, как и при Cl:Nd , т.е. независимо от концентрации ДИБАГ с увеличением конверсии низкомолекулярный максимум сдвигается в область более высоких ММ, но чем больше концентрация АОК, тем меньше этот сдвиг (рис.56).

Таблица 2 – Кинетические параметры полимеризации бутадиена при разном мольном соотношении Al:Nd в катализаторе Н.Н.-ДИБАГ-ГХПК. Условия: $T_{\text{пм}} = 60^\circ\text{C}$; $\text{Cl:Nd} = 2,4$ (мол.); $C_{\text{м}} = 1,4$ моль/л; $C_{\text{кат}} = 1,4 \times 10^{-4}$ моль/л; n -гексан

Мольное соотношение Al:Nd	Скорость полимеризации W_p , моль/л×мин	Константа скорости роста k_p , л/моль×мин	Доля активных центров $\gamma_{\text{ак}}$, %
10	0,12	3500	18
15	0,20	3500	29
20	0,25	3500	36
28	0,25	3500	36
40	0,23	3200	36

Установлено, что катализаторы, сформированные при соотношениях $\text{Al:Nd} = 20$ и 40 оказались менее стабильными (рис.7): их активность постепенно падала, причем для соотношения $\text{Al:Nd} = 40$ снижение скорости происходило быстрее. Эффективность же системы, сформированной при $\text{ДИБАГ:Nd} = 10$, напротив возросла и не изменялась в течение длительного времени (рис.7). Наблюдаемое понижение активности системы при повышении мольного соотношения Al:Nd выше 20 (таблица 2) и падение активности при $\text{Al:Nd} = 20$ и 40 в процессе их выдерживания (рис.7) может быть обусловлено протеканием реакции алкилирования $\text{NdCl}_3\text{-AlR}_3$ (АЦ-I) избытком АОК, приводящей к образованию менее активного для полимеризации $\text{RNdCl}_2\text{-AlR}_3$ (АЦ-II).

Следовательно, изменение кинетической активности АЦ-I в процессе полимеризации предположительно связано с его переходом в АЦ-II в результате взаимодействия АЦ-I с алюминийорганическим компонентом, при этом общее число активных центров в системе остается постоянным. Данные предположения согласуются с выводами работ академика Долгопоса и сотр. Это также подтверждается данными ИКС, полученными при разном мольном соотношении Al:Nd . Так, увеличение мольного соотношения Al:Nd , приводит к снижению содержания цис-1,4-звеньев с 97,2 % ($\text{Al:Nd}=10$) до 95,1 % ($\text{Al:Nd}=40$).

Увеличение концентрации мономера ($C_{\text{м}}$) и катализатора ($C_{\text{кат}}$) в полимеризационной системе вызывает увеличение скорости процесса, но изменения характера конверсионных зависимостей при этом не происходит. Полупологарифмическая зависимость текущей концентрации мономера (C_x) от времени полимеризации имеет линейный характер в широком интервале конверсий, такой ход зависимостей $\ln(C_x)$ от t_p свидетельствует о первом порядке реакции полимеризации бутадиена в присутствии каталитической системы Н.Н.-ДИБАГ-ГХПК по мономеру в исследованных пределах. Расчет эффективных констант показывает, что при изменении $C_{\text{м}}$ и $C_{\text{кат}}$ уровень k_p и C_a сохраняется. При варьировании $C_{\text{м}}$ и $C_{\text{кат}}$ соотношение между высотами максимумов пиков

на кривой ММР, полученных на активных центрах АЦ-I и АЦ-II, не изменяется. С увеличением C_m и уменьшением $C_{кат}$ средние молекулярные массы M_w , M_n возрастают, полидисперсность при этом снижается.

Влияние температуры процесса ($T_{пм}$) на полимеризацию бутадиена в присутствии каталитической системы Н.Н.-ДИБАГ-ГХПК было исследовано в пределах $20 \div 100^\circ\text{C}$. Наиболее высокие значения скорости процесса достигаются при температурах $40 \div 60^\circ\text{C}$, что связано как с увеличением k_p , так и C_a (таблица 3). Температурные изменения k_p с максимумом при 40°C , видимо, связаны с различными значениями энергий активации двух центров полимеризации и различной устойчивостью этих центров в отношении $T_{пм}$. Увеличение $T_{пм}$ от 20 до 100°C приводит к значительному снижению M_w, M_n и M_w/M_n ПБ. Характер изменения ММ и M_w/M_n от x в исследованном интервале $T_{пм}$ во многом сходен.

Таблица 3 – Кинетические параметры полимеризации бутадиена при различных температурах в катализатора Н.Н.-ДИБАГ-ГХПК. Условия: Cl:Nd = 2,4 (мол.); ДИБАГ:Nd = 20 (мол.); $C_m = 1,4$ моль/л; $C_{кат} = 1,4 \times 10^{-4}$ моль/л; *n*-гексан

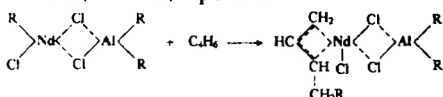
$T_{пм}, ^\circ\text{C}$	W_p , моль/л×мин	k_p , л/моль×мин	$C_a \times 10^4$, моль/л	$\gamma_{в}$, %
20	0,17	4200	0,29	20
40	0,29	6000	0,35	26
60	0,25	3500	0,51	36
80	0,19	3100	0,44	30
100	0,03	1000	0,21	15

Независимо от $T_{пм}$ кривые ММР на начальных участках полимеризации имеют четко выраженный бимодальный характер. Но при низких температурах наибольший вес в ММР имеет высокомолекулярная фракция, а по мере роста температуры наблюдается явная тенденция к ее снижению и возрастанию содержания НМ фракции в ММР цис-1,4-полибутадиена. При малых степенях превращения мономера с понижением $T_{пм}$ разветвленность образцов ПБ увеличивается. При $T_{пм} = 100^\circ\text{C}$ разветвленность в образцах ПБ не наблюдается, что может быть связано с дезактивацией активных центров АЦ-I, формирующих разветвленные макромолекулы. С ростом $T_{пм}$ содержание цис-1,4-звеньев в каучуке снижается.

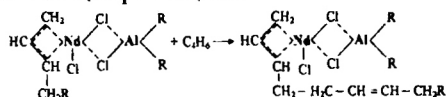
В главе 4 на основе математического моделирования процесса полимеризации бутадиена под влиянием катализатора Н.Н.-ДИБАГ-ГХПК в реакторе периодического действия идентифицирован механизм процесса синтеза цис-1,4-полибутадиена. Для идентификации механизма процесса использованы экспериментальные данные, полученные в настоящей работе.

Современное представление о процессе полимеризации бутадиена-1,3 в присутствии "неодимовых" катализаторов и результаты проведенных исследований позволили предположить следующий механизм процесса полимеризации бутадиена в присутствии катализатора Н.Н.-ДИБАГ-ГХПК:

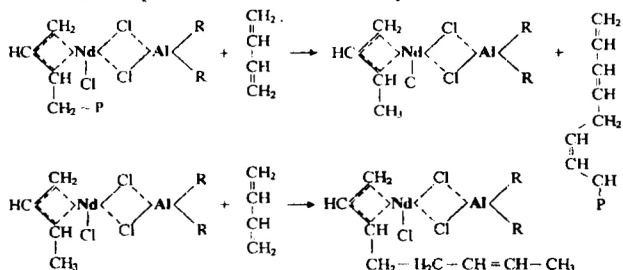
1. Реакция инициирования:



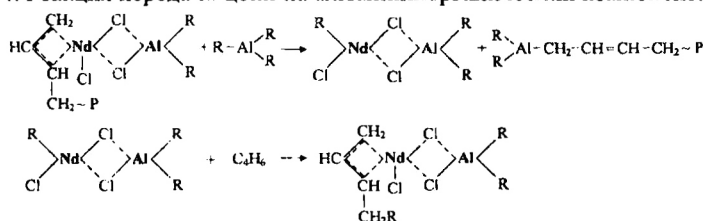
2. Реакция роста цепи:



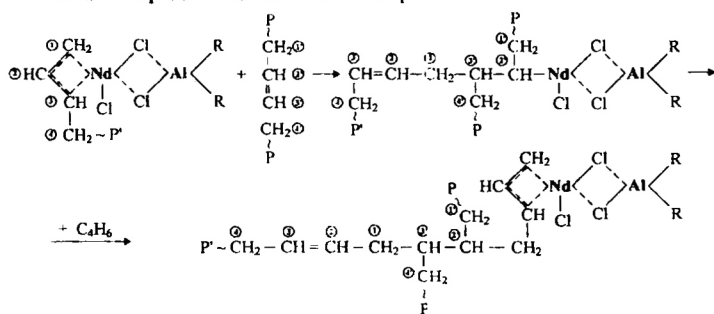
3. Реакция передачи цепи на мономер:



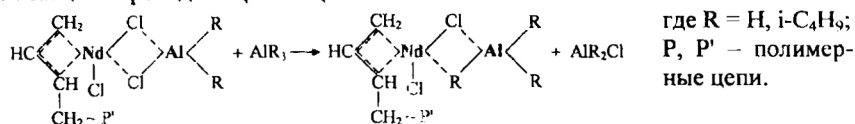
4. Реакция передачи цепи на алюминийорганический компонент:



5. Реакция передачи цепи на полимер:



6. Реакция перехода АЦ-I в АЦ-II:



В случае активных центров II типа реакции иницирования, роста цепи, передачи цепи на мономер и АОК протекают аналогичным образом, однако передача цепи на полимер для АЦ-II не характерна.

Согласно предлагаемому механизму полимеризации в кинетическую схему процесса полимеризации включены следующие элементарные стадии:

рост цепи	$R(i, j, l) \xrightarrow{k_{p1}} M \rightarrow R(i, j, l+1)$ $\xrightarrow{k_{p2}} R(i, j, l+1)$
передача цепи на мономер	$R(i, j, l) + M \xrightarrow{k_{m1}} R(i-1, j, l) + R(1, 0, 1)$ $\xrightarrow{k_{m2}} R(i, j-1, l) + R(0, 1, 1)$
передача цепи на алюминий-органический компонент	$R(i, j, l) + Al \xrightarrow{k_{a1}} R(i-1, j, l) + R(1, 0, 1)$ $\xrightarrow{k_{a2}} R(i, j-1, l) + R(0, 1, 1)$
передача цепи на полимер	$R(i, j, l) + R(i', j', l') \xrightarrow{k_{p1}l'} R(i-1, j, l) + R(i'+1, j', l')$ $\xrightarrow{k_{p2}l'} R(i+1, j, l) + R(i'-1, j', l')$ $\xrightarrow{k_{p2}l''} R(i, j-1, l) + R(i', j'+1, l')$ $\xrightarrow{k_{p2}l''} R(i, j+1, l) + R(i', j'-1, l')$
переход АЦ-I в АЦ-II	$R(i, j, l) \xrightarrow{k_{12}} R(i-1, j+1, l)$

где k_{pi} , k_{mi} , k_{ai} , k_{pi} - константы скоростей роста цепи, передачи цепи на мономер, АОК и полимер для АЦ- i -го типа, $i=1,2$; k_{12} - константа скорости перехода АЦ-I в АЦ-II; M - концентрация мономера; Al - концентрация АОК; $R(i, j, l)$ - концентрация (число) цепей с i АЦ-I, j АЦ-II и l мономерными звеньями;

Согласно кинетической схеме система уравнений, описывающая изменение во времени концентраций мономера (1), АОК (2), АЦ-I (3) и АЦ-II (4), а также растущих цепей (5) для периодического изотермического процесса полимеризации в реакторе с мешалкой, имеет вид

$$\frac{dM}{dt} = -(k_{p1}R_1 + k_{p2}R_2)M, \quad M|_{t=0} = M_0, \quad (1) \quad \frac{dAl}{dt} = -(k_{a1}R_1 + k_{a2}R_2)Al, \quad Al|_{t=0} = Al_0, \quad (2)$$

$$\frac{dR_1}{dt} = -k_{12}R_1, \quad R_1|_{t=0} = R_{1,0}, \quad (3) \quad \frac{dR_2}{dt} = k_{12}R_1, \quad R_2|_{t=0} = R_{2,0}, \quad R_1 + R_2 = I_0, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial R(i, j, l)}{\partial t} = & -ik_{p1}M \frac{\partial R(i, j, l)}{\partial l} - jk_{p2}M \frac{\partial R(i, j, l)}{\partial l} + k_{p1}lR_1[k(i-1, j, l) - R(i, j, l)] + k_{p2}lR_2[R(i, j-1, l) - R(i, j, l)] + \\ & + [k_{p1}(M_0 - M) + k_{m1}M + k_{a1}Al][(i+1)R(i+1, j, l) - iR(i, j, l)] + [k_{p2}(M_0 - M) + k_{m2}M + k_{a2}Al][(j+1)R(i, j+1, l) - \\ & - jR(i, j, l)] + (k_{m1}M + k_{a1}Al)R_1\delta_{i,1}\delta_{j,0}\delta(l) + (k_{m2}M + k_{a2}Al)R_2\delta_{i,0}\delta_{j,1}\delta(l) + k_{12}[(i+1)R(i+1, j, l) - iR(i, j, l)], \quad 0 \leq l < \infty; \\ & R(i, j, l)|_{l=0} = (R_1\delta_{i,1}\delta_{j,0} + R_2\delta_{i,0}\delta_{j,1})\delta(l) \end{aligned} \quad (5)$$

Уравнение (5) описывает изменение $R(i, j, l)$ в результате роста цепей, передачи цепи на мономер, АОК, полимер, перехода АЦ-I в АЦ-II, а также при реиницировании. Уравнение (5) записано в приближении длинных цепей.

При создании математической модели для упрощения расчетов были приняты следующие допущения: активные центры полимеризации формируются мгновенно в начале полимеризации; константы скоростей элементарных стадий в ходе полимеризации не меняются; в пределах $20 \pm 60^\circ \text{C}$ процесс считается "безобрывным" (деактивация активных центров при данных условиях отсутствует).

С помощью перехода от временной зависимости к конверсионной согласно уравнению:

$$\frac{dx}{dt} = k_{p1}I_0(1-x)[\sigma + \lambda(1-\sigma)], \quad \sigma|_{x=0} = \sigma_0 \quad (6) \quad \text{где } x = (M_0 - M)/M_0 - \text{ конверсия мономера; } \sigma = R_1/I_0 - \text{ доля АЦ-I; } \lambda = k_{p2}/k_{p1} \text{ (принято, что } k_{p1} > k_{p2}), \text{ а также с помощью производящей функции:}$$

$$F(s, p, q, x) = \sum_{i=0}^{\infty} s^i \sum_{j=0}^{\infty} q^j \int_0^{\infty} e^{-pz} r_{ij}(z) dz, \quad \text{где } r_{ij}(z) = \beta R(i, j, I) / I_0, z = l/\beta, \beta = M_0/I_0, \\ \text{вместо уравнения (5), записанного для}$$

огромного числа цепей, получено одно уравнение относительно функции F :

$$(1-x)[\sigma + \lambda(1-\sigma)] \frac{\partial F}{\partial x} = -(1-x)p \left(x \frac{\partial F}{\partial s} + \lambda q \frac{\partial F}{\partial q} \right) - \gamma_{pi} \sigma (1-l) \frac{\partial F}{\partial p} - \lambda \gamma_{p2} (1-\sigma) q (1-l) \frac{\partial F}{\partial p} - \\ - (\gamma_{p1} x + \gamma_{m1} (1-x) + \gamma_{a1} Al / Al_0) (s-1) \frac{\partial F}{\partial s} - \lambda (\gamma_{p2} x + \gamma_{m2} (1-x) + \gamma_{a2} Al / Al_0) (q-1) \frac{\partial F}{\partial q} - \\ + (\gamma_{m1} (1-x) + \gamma_{a1} Al / Al_0) s \sigma + \lambda (\gamma_{m2} (1-x) + \gamma_{a2} Al / Al_0) (1-\sigma) q + \zeta (q-s) \frac{\partial F}{\partial s},$$

где $\gamma_{mi} = \frac{k_{mi}}{k_p} \beta$, $\gamma_{ai} = \frac{k_{ai}}{k_p} \theta$, $\gamma_{pi} = \frac{k_{pi}}{k_p} \beta$, $\zeta = \frac{k_{12}}{k_{p1} I_0}$, γ_{mi} , γ_{ai} , γ_{pi} - характеризуют интенсивности передачи цепи на мономер, АОК и полимер для АЦ i -го типа,

ζ - характеризует интенсивность перехода АЦ-I в АЦ-II; $\theta = Al_0 / I_0$.

Дифференцируя уравнение (7) соответствующее число раз по s , q и p , получили соотношения для вычисления статистических моментов распределения цепей по числу мономерных звеньев и активных центров каждого типа. Производную F порядка $(i+j+n)$ при $s=1$, $q=1$, $p=0$ обозначили следующим образом

$$J_{ijn} = \left. \frac{\partial^{i+j+n} F}{\partial s^i \partial q^j \partial p^n} \right|_{s=1, q=1, p=0}$$

По определению моментов ММР $\mu_n = (-1)^n I_0 \beta^n J_{00n}$, в частности, $\mu_0 = I_0 J_{000}$, $\mu_1 = I_0 \beta J_{001} = M_0 x$, $J_{100} = \sigma$, $J_{010} = 1 - \sigma$.

Для вычисления моментов ММР получена система уравнений:

$$(1-x)[\sigma + \lambda(1-\sigma)] \frac{dJ_{000}}{dx} = (\gamma_{m1} (1-x) + \gamma_{a1} Al / Al_0) \sigma + \lambda (\gamma_{m2} (1-x) + \gamma_{a2} Al / Al_0) (1-\sigma), \quad J_{000}(0) = 1, \\ (1-x)(\sigma + \lambda(1-\sigma)) \frac{dJ_{200}}{dx} = -2\gamma_{p1} \alpha J_{010} - 2(\gamma_{p1} x + \gamma_{m1} (1-x) + \gamma_{a1} Al / Al_0) J_{200} - 2\zeta J_{100}, \quad J_{200}(0) = 0, \\ (1-x)(\sigma + \lambda(1-\sigma)) \frac{dJ_{110}}{dx} = -\gamma_{p1} \alpha J_{011} - \lambda \gamma_{p2} (1-\sigma) J_{101} - (\gamma_{p1} x + \gamma_{m1} (1-x) + \gamma_{a1} Al / Al_0) J_{110} - \\ - \lambda (\gamma_{p2} x + \gamma_{m2} (1-x) + \gamma_{a2} Al / Al_0) J_{110} + \zeta (-J_{110} + J_{200}), \quad J_{110}(0) = 0, \\ (1-x)(\sigma + \lambda(1-\sigma)) \frac{dJ_{020}}{dx} = -2\lambda \gamma_{p2} (1-\sigma) J_{011} - 2\lambda (\gamma_{p2} x + \gamma_{m2} (1-x) + \gamma_{a2} Al / Al_0) J_{020} + 2\zeta J_{110}, \quad J_{020}(0) = 0, \\ (1-x)(\sigma + \lambda(1-\sigma)) \frac{dJ_{101}}{dx} = -(1-x)(\sigma + \lambda J_{200} + \lambda J_{110}) - \gamma_{p1} \alpha J_{002} - (\gamma_{p1} x + \gamma_{m1} (1-x) + \gamma_{a1} Al / Al_0 + \zeta) J_{101}, \quad J_{101}(0) = 0, \\ (1-x)(\sigma + \lambda(1-\sigma)) \frac{dJ_{011}}{dx} = -(1-x)(J_{110} + \lambda(1-\sigma + J_{020})) - \lambda \gamma_{p2} (1-\sigma) J_{002} - \lambda (\gamma_{p2} x + \gamma_{m2} (1-x) + \gamma_{a2} Al / Al_0) J_{011} + \zeta J_{101}, \\ J_{011}(0) = 0, \quad (\sigma + \lambda(1-\sigma)) \frac{dJ_{002}}{dx} = -2(J_{101} + \lambda J_{011}), \quad J_{002}(0) = 0$$

Систему уравнений (8) необходимо дополнить уравнениями баланса АЦ и АОК:

$$(1-x) \frac{d\sigma}{dx} = -\frac{\zeta \sigma}{\sigma + \lambda(1-\sigma)}, \quad \sigma|_{x=0} = \sigma_0 \quad (9) \quad (1-x) \frac{dAl}{dx} = -\frac{(\gamma_{a1} \sigma + \lambda \gamma_{a2} (1-\sigma)) Al}{\theta(\sigma + \lambda(1-\sigma))}, \quad Al|_{x=0} = Al_0 \quad (10)$$

Система уравнений (8)-(10) позволяет рассчитать зависимость средних молекулярных масс от конверсии мономера по формулам:

$$M_n(x) = m_0 \frac{\beta x}{J_{000}(x)}, \quad M_w(x) = m_0 \frac{\beta J_{002}(x)}{x} \quad (11)$$

Из экспериментальной зависимости конверсии мономера от времени полимеризации следует, что эффективная константа роста в ходе полимериза-

ции снижается в несколько раз (при $T_{\text{пм}} = 60^\circ\text{C}$ ($k_{p,0}^e / k_{p,1}^e > 8$). Так как ММР полимера при малых конверсиях мономера бимодально, а при $x \rightarrow 1$ ММР унимодально, поэтому предполагалось, что в начале процесса полимеризации работают АЦ обоих типов, а при $x \rightarrow 1$ полимеризация протекает в основном на АЦ-II, т.е.

$k_{p2} = k_{p,1}^e$, $k_{p1} \sigma_0 + k_{p2} (1 - \sigma_0) = k_{p,0}^e$, (12), где $k_{p,0}^e$, $k_{p,1}^e$ - значения эффективной константы роста в начале и в конце процесса полимеризации.

Соотношения (13) позволяют определить не только k_{p2} , но и произведение $(k_{p1} - k_{p2})\sigma_0 = k_{p,0}^e - k_{p,1}^e$, из которого следует, что $\sigma_0 = (1/\lambda_0 - 1)(1/\lambda - 1)$, где $\lambda_0 = k_{p,1}^e / k_{p,0}^e$ (13). Тогда зависимость конверсии мономера от времени полимеризации включает один неизвестный параметр k_{12} :

$$x = 1 - \exp\left\{-\frac{k_{p2}I_0(1/\lambda_0 - 1)}{k_{12}}(1 - e^{-k_{12}t}) - k_{p2}I_0t\right\}. \quad (14)$$

Из условия минимума функции соответствия экспериментально определяемых значений конверсии x_i^e и вычисленных по уравнению (15) $x(t_i)$

$$\min_{\{k_{12}\}} \varphi(k_{12}) = \min_{\{k_{12}\}} \left(\max_{i=1,n} \frac{|x(t_i) - x_i^e|}{x_i^e} \right) \quad (15), \text{ определили величину } k_{12}.$$

Параметр модели $\gamma_{p2} = 0$, так как реакция передачи на полимер для АЦ-II не характерна.

Оставшиеся параметры модели разбили на группы: $\{\lambda, (\gamma_{a1}, \gamma_{m1}), \gamma_{p1}, (\gamma_{a2}, \gamma_{m2})\}$. Они определялись из условия минимума функционалов

$$\psi_n(\bar{y}) = \max_{i=1,n} \frac{|M_{n,i}^e - M_n(t_i)|}{M_{n,i}^e}, \quad \bar{y} = \{\lambda, (\gamma_{a1}, \gamma_{m1}), \gamma_{p1}, (\gamma_{a2}, \gamma_{m2})\}, \quad (16)$$

$$\psi_w(\bar{y}) = \max_{i=1,n} \frac{|M_{w,i}^e - M_w(t_i)|}{M_{w,i}^e}, \quad (18) \quad \psi_g(\bar{y}) = \max_{i=1,n} \frac{|g_i^e - g(t_i)|}{g_i^e}, \quad (19)$$

$\min_{\{\bar{y}\}} (a_1\psi_n(\bar{y}) + a_2\psi_w(\bar{y}) + a_3\psi_g(\bar{y}))$, (20), где a_1, a_2, a_3 - весовые коэффициенты.

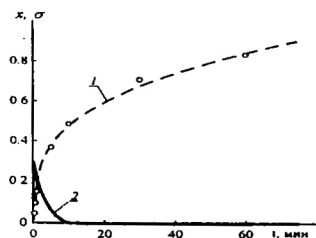


Рис.8 - Зависимость конверсии бутадиена x (1) и мольной доли АЦ-I σ (2) от t : \circ - эксп. данные при $T_{\text{пм}} = 60^\circ\text{C}$; 1, 2 - расчетные зависимости по модели; $k_{p1} = 12800$ л/(моль×мин); $k_{p2} = 512$ л/(моль×мин), $k_{12} = 0,68$ мин $^{-1}$.

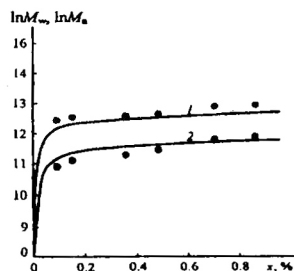


Рис.9 - Зависимости M_n и M_w от x : \bullet - эксп. данные при $T_{\text{пм}} = 60^\circ\text{C}$; 1, 2 - расчетные зависимости по модели при $M_0 = 1,4$ моль/л, $\gamma_{m1} = 8$, $\gamma_{a1} = 5,4$, $\gamma_{p1} = 32$, $\gamma_{m2} = 8$, $\gamma_{a1} = 0,33$, $\gamma_{p2} = 0$ (γ - интенсивность передачи цепи).

В процессе моделирования осуществляли многократный поэтапный процесс идентификации и оценки адекватности модели. С найденными значениями констант скоростей всех стадий процесса и начальными концентрациями АЦ рассчитаны зависимости конверсии мономера (x) и концентрации АЦ (σ) каждого типа от времени (t) (рис.8), а также средних ММ (рис.9) и характеристик разветвленности цис-1,4-полибутадиена от конверсии мономера. Рассчитанные зависимости удовлетворительно описывают экспериментальные данные, что свидетельствует о возможности протекания предполагаемого процесса перехода АЦ-I в АЦ-II и наличии передачи цепи на полимер. Так, относительная погрешность для зависимости x от t составила 14 %, для зависимостей M_w , M_n от x – 26,5 %, для g -фактора от x – 7,8 %.

Таким образом, математическая модель процесса полимеризации бутадиена в реакторе периодического действия на катализаторе Н.Н.-ДИБАГ-ГХПК, учитывающая двухцентровость системы, переход центров с большей активностью в центры с меньшей активностью, а также передачу цепи на мономер, АОК и полимер, адекватно описывает экспериментальные данные, что подтверждает предложенный механизм процесса. В модели учтено снижение эффективной константы роста с конверсией за счет реакции перехода АЦ-I в АЦ-II.

Глава 5 посвящена определению условий синтеза цис-1,4-полибутадиена, позволяющие получить **каучук с улучшенным комплексом свойств**.

С целью изучения влияния ММ и ММР на пласто-эластические (ПЭ) свойства каучука и физико-механические характеристики его вулканизатов были подготовлены и исследованы две серии образцов цис-1,4-полибутадиена, полученных при разных условиях полимеризации:

- серия I - образцы СКД, отличающиеся между собой значениями M_w и M_w/M_n , при сохранении уровня M_n ;
- серия II - образцы СКД, отличающиеся между собой значениями M_n и M_w/M_n , при сохранении уровня M_w .

Показано, что в случае серии I (рис.10а), рост коэффициента полидисперсности образцов ПБ обусловлен увеличением доли высокомолекулярных фракций в полимере, что приводит к снижению пластичности и хладотекучести каучука. Наиболее высокими хладотекучестью и пластичностью обладают образцы каучука, имеющие узкое ММР. Исследование образцов СКД серии II показало (рис.10б), что пластичность и хладотекучесть образцов также коррелируют с коэффициентом полидисперсности. Однако изменения ПЭ свойств каучука в данном случае не столь существенны, как это происходит при изменении среднемассовой ММ образцов. Очевидно, это связано с тем, что в данном случае M_w/M_n каучука в большей степени повышается за счет увеличения доли низкомолекулярных фракций в полимере.

Изменение характеристик вулканизатов на основе образцов серии II и I аналогичны. Установлено, что увеличение коэффициента полидисперсности приводит к уменьшению эластичности полимеров и вулканизатов, снижению их модуля при растяжении (рис.10а,б). Подобный характер влияния ММ и ММР на эластичность и прочность каучуков, предсказывается теорией сеток, образуемых полимерными цепями, согласно которой дефектность этих сеток и обусловленные ею изменения указанных свойств уменьшаются с ростом ММ и растут с увеличением M_w/M_n .

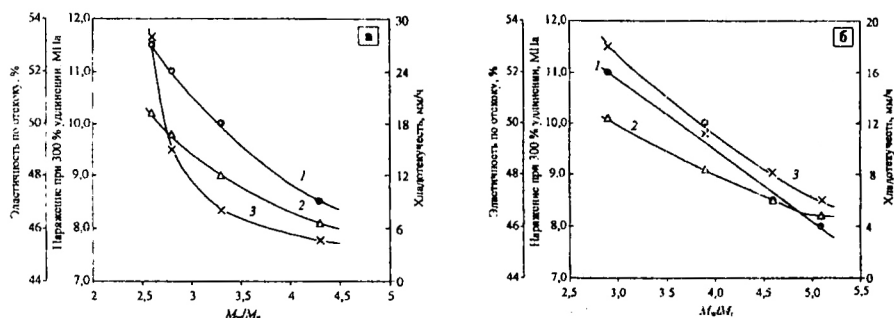


Рис.10 – Зависимость пласто-эластических свойств цис-1,4-полибутадиена и физико-механических показателей его вулканизатов от полидисперсности исходного каучука для образцов серии I (а) и серии II (б): 1 – эластичность по отскоку; 2 – напряжение при 300 % удлинении; 3 – хладотекучесть (при близкой вязкости по Муни образцов полибутадиена - 44÷47 ед.Муни).

В ходе лабораторных испытаний найдены условия процесса полимеризации бутадиена в присутствии катализатора Н.Н.-ДИБАГ-ГХПК, позволяющие получать цис-1,4-полибутадиен с пониженным коэффициентом полидисперсности и высокими физико-механическими показателями вулканизатов на его основе: $T_{\text{пл}} = 60^\circ\text{C}$, $C_{\text{м}} = 1,4$ моль/л, $C_{\text{кат}} = 1,4 \times 10^{-4}$ моль/л, мольные соотношения компонентов в каталитическом комплексе Неодеканоат неодима (Nd) : ДИБАГ (Al) : ГХПК (Cl) = 1 : 20 : 2,2÷2,4.

Таблица 4 – Сравнительные характеристики образцов ПБ и его вулканизатов

Наименование показателей	СКДН с ГХПК (лаб.)	СКДН с ГХПК (ОПИ)	Серийный СКДН	Титановый СКД	Буна СБ24
Характеристики полимера					
Молекулярные характеристики:					
$M_w \times 10^{-3}$	440	364	413	319	306
$M_n \times 10^{-3}$	150	137	125	124	139
$M_z \times 10^{-3}$	959	977	1131	904	710
M_w / M_n	2,9	2,7	3,3	2,6	2,2
Содержание 1,4-цис-звеньев, %	96,8	96,0	96,6	90,5	95,5
Пласто-эластические характеристики					
Вязкость по Муни каучука, МБ (1+4), 100 °С; усл.ед.	45	44	45	45	45
Эластическое восстановление по Муни	1,4	1,4	2,0	0,9	2,8
Пластичность по Карреру	0,50	0,52	0,50	0,40	0,43
Хладотекучесть, мм/ч	18	22	18	4	21
Физико-механические показатели вулканизатов (145 °С, 40 мин)					
Условное напряжение при 300 % удл., МПа	10,1	10,2	9,7	8,9	10,5
Прочность при разрыве, МПа	18,9	18,4	17,4	13,8	17,9
Относительное удлинение, %	420	430	430	410	440
Эластичность по отскоку, %	52	52	52	48	52

На основании результатов лабораторных исследований были проведены опытно-промышленные испытания на ОАО "Нижнекамскнефтехим" с катализатором на основе ГХПК взамен пирофорных алкилалюминийхлоридов. Результаты сравнительных испытаний (таблица 4) показали, что модифицированная каталитическая система Н.Н.-ДИБАГ-ГХПК позволяет получать цис-1,4-полибутадиен с пониженным, в сравнении с серийным СКДН, на $15 \div 20$ % коэффициентом полидисперсности, уровнем $M_n \sim 130 \div 150$ тыс., вязкостью по Муни 45 ± 4 ед., хладотекучестью не более 25 мм/ч, содержанием цис-1,4-звеньев не менее 96 % и высокими физико-механическими показателями вулканизатов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

С целью совершенствования технологии получения цис-1,4-полибутадиена исследован процесс полимеризации бутадиена в присутствии модифицированной каталитической системы на основе неодима. В ходе работы разработан процесс получения цис-1,4-полибутадиена с улучшенным комплексом свойств, позволяющий производить в промышленных условиях конкурентоспособный на мировом рынке каучук. В отличие от существующей технологии, предложенный процесс является более экономичным, безопасным и стабильным за счет использования галондирующего агента – гексахлор-*n*-ксилола. Лабораторные исследования в комплексе с математическим моделированием процесса синтеза цис-1,4-полибутадиена позволили приблизиться к пониманию истинного механизма полимеризации. На основе этого возможно осуществить моделирование реального промышленного процесса получения каучука и определить оптимальные режимы ведения технологического процесса. В результате проведения работы получены следующие выводы:

1. Установлены закономерности и кинетические параметры стереоспецифической полимеризации бутадиена в присутствии каталитической системы неodeканоат неодима – диизобутилалюминийгидрид – гексахлор-*n*-ксилол и зависимости молекулярного строения образующегося цис-1,4-полибутадиена от условий полимеризации. Показано, что варьирование условий синтеза цис-1,4-полибутадиена оказывает существенное влияние на характеристики процесса и свойства полимера.

2. Показано, что полимеризация бутадиена в присутствии изучаемой каталитической системы осуществляется преимущественно на двух типах активных центров, обладающих различной стереоспецифичностью. Выявлено, что более реакционноспособные центры, образующие полимер с высоким содержанием цис-1,4-звеньев, менее стабильны в ходе полимеризации. Напротив, менее реакционноспособные центры стабильны и участвуют в формировании макромолекул с меньшим содержанием цис-1,4-звеньев на протяжении всего процесса полимеризации. Предположено, что изменение кинетической активности высокорекционных центров связано с их химическим превращением в низкоактивные центры.

3. Впервые установлено, что под влиянием каталитической системы неodeканоат неодима – диизобутилалюминийгидрид – гексахлор-*n*-ксилол на начальном этапе полимеризации происходит образование разветвленных

макромолекул. Определены условия, приводящие к изменению степени разветвленности цис-1,4-полибутадиена.

4. Разработана математическая модель процесса полимеризации бутадиена в реакторе периодического действия на катализаторе неодаканоат неодима –диизобутиلالюминийгидрид -- гексахлор-*n*-ксилол, учитывающая двухцентровость каталитической системы, переход центров с большей активностью в центры с меньшей активностью, а также передачу цепи на мономер, алюминийорганический компонент и полимер. Построенная модель адекватно описывает экспериментальные данные, что подтверждает предложенный механизм процесса. Рассчитаны кинетические параметры скоростей элементарных стадий для каждого типа активного центра.

5. На основании комплекса исследований определены условия процесса получения цис-1,4-полибутадиена с улучшенным комплексом свойств: $T_{\text{пм}} = 60^\circ\text{C}$, $C_m = 1,4$ моль/л, $C_{\text{кат}} = 1,4 \times 10^{-4}$ моль/л, мольные соотношения компонентов в катализаторе Неодаканоат неодима (Nd):ДИБАГ(Al):ГХПК(Cl) = 1:20:2,2+2,4.

6. В промышленных условиях на ОАО "Нижнекамскнефтехим" проведены испытания по применению каталитической системы неодаканоат неодима – диизобутиلالюминийгидрид – гексахлор-*n*-ксилол. Выпущено порядка 15000 тонн цис-1,4-полибутадиена с улучшенным комплексом свойств: коэффициентом полидисперсности $2,7 \div 2,8$, уровнем $M_n \sim 130 \div 150$ тыс., вязкостью по Муни 45 ± 4 ед., хладотекучестью не более 25 мм/ч, содержанием цис-1,4-звеньев не менее 96 % и высокими физико-механическими показателями вулканизатов.

Публикации в изданиях рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертации:

1. Ахметов, И.Г. Молекулярно-структурные и физико-механические характеристики бутадиенового каучука, полученного на каталитической системе версатат неодима – диизобутиلالюминийгидрид – гексахлорпара-ксилол / И.Г. Ахметов, Н. Махиянов, И.И. Салахов, А.С. Хачатуров // "Каучук и резина". – 2007. – №5. – С. 2-5.
2. Ахметов, И.Г. Влияние температуры полимеризации на молекулярные характеристики бутадиенового каучука, полученного на неодимсодержащей каталитической системе / И.Г. Ахметов, В.Г. Козлов, И.И. Салахов, Г.А. Аминова, Г.С. Дьяконов // "Каучук и резина". – 2008. – №2. – С.2-4.
3. Ахметов, И.Г. Кинетика полимеризации и молекулярные характеристики "неодимового" полибутадиена: влияние концентрации мономера и катализатора / И.Г. Ахметов, В.Г. Козлов, И.И. Салахов, Д.Р. Ахметова, А.Г. Сахавутдинов, Г.С. Дьяконов // "Каучук и резина". – 2008. – №6. – С.2-4.
4. Ахметов, И.Г. Кинетика полимеризации и молекулярные характеристики "неодимового" полибутадиена: влияние концентрации галогенирующего агента / И.Г. Ахметов, В.Г. Козлов, И.И. Салахов, А.Г. Сахавутдинов, Г.С. Дьяконов // "Каучук и резина". – 2009. – №3. – С. 7-10.
5. Мануйко, Г.В. Разработка математической модели полимеризации бутадиена на катализаторе версатат неодима – диизобутиلالюминийгидрид – гексахлор-*n*-ксилол / Г.В. Мануйко, И.И. Салахов, Г.А. Аминова, И.Г. Ахметов, Г.С. Дьяконов // Вестник Казанского технологического универ-

10
ситета. – 2009. – №6. – С. 195-197.

Научные статьи в сборниках и материалах конференций, патенты:

1. Салахов, И.И. Каталитические системы в синтезе полибутадиена / И.И. Салахов., И.Г. Ахметов, А.Ш. Зиятдинов, Г.С. Дьяконов // Сборник статей VI международной научной конференции "Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела". – Уфа: 2006. – С.155 - 162.
2. Салахов, И.И. Модификация "неодимового" полибутадиена с целью снижения хладотекучести / И.И. Салахов, И.Г. Ахметов, А.Ш. Зиятдинов, Г.С. Дьяконов // Материалы научно-практической конференции "Нефтегазопереработка и нефтехимия – 2006". – Уфа: 2006. – С.173-175.
3. Ахметов, И.Г. Молекулярно-структурные и физико-механические характеристики бутадиенового каучука, полученного на каталитической системе версатат неодима – диизобутилалюминийгидрид – гексахлорпарафенил / И.Г. Ахметов, И.И. Салахов, А.С. Хачатуров // Сборник тезисов и стендовых докладов IV Всероссийской Каргинской конференции "Наука о полимерах 21-му веку". – Москва: 2007. – С.247.
4. Салахов, И.И. Влияние условий синтеза на свойства "неодимового" полибутадиена / И.И. Салахов, Д.Р. Ахметова, И.Г. Ахметов // Тезисы докладов XIII международной научно-практической конференции "Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии". – Москва: 2007. – С.75-77.
5. Ахметова, Д.Р. Полимеризация бутадиена-1,3 на модифицированных неодимовых каталитических системах / Д.Р. Ахметова, И.И. Салахов, И.Г. Ахметов // Тезисы докладов XIII международной научно-практической конференции "Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии", г. Москва, 2007 г. – С.77-79.
6. Ахметов, И.Г., Влияние условий синтеза катализатора на молекулярные характеристики "неодимового" полибутадиена / И.Г. Ахметов, В.Г. Козлов, И.И. Салахов, Г.А. Аминова, Г.С. Дьяконов // Тезисы докладов XIV международной научно-практической конференции "Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии". – Москва: 2008. – С.40-41.
7. Патент 2361888 РФ, МПК C08F 36/06, 36/08, 4/44. Способ получения катализатора полимеризации и сополимеризации сопряженных диенов / Ахметов И.Г., Салахов И.И., Ахметова Д.Р., Сахабутдинов А.Г., Рухлядев О.В., Беланов И.А., Амирханов А.Т., Гильмутдинов Н.Р., Гильманов Х. Х., Бусыгин В.М.; патентообладатель ОАО "Нижнекамскнефтехим" – опубл. 20.07.09.

Соискатель

И.И. Салахов

Тираж 100 экз.

Заказ № 409

Казанский государственный технологический университет
Офсетная лаборатория